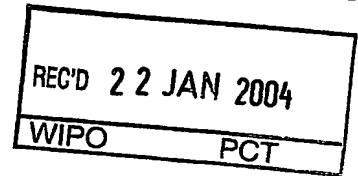


26.12.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月 5日

出願番号  
Application Number: 特願2003-058690  
[ST. 10/C]: [JP2003-058690]

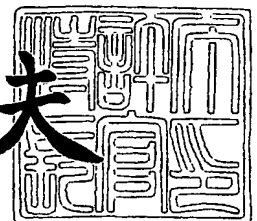
出願人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P030150

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 北池 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

【氏名】 岡崎 正吾

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 藤井 秀幸

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層構造重合体又はこれを含む樹脂組成物からなる光硬化性アクリル樹脂フィルム、およびこれを積層した積層成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各重合体層が下記に示す単量体混合物からなり、最内層重合体（I-A）と、ガラス転移温度が25～100℃であり、最内層重合体（I-A）とは異なる組成の中間層重合体（I-B）と、最外層重合体（I-C）と、がこの順に積層されてなる多層構造重合体（I）からなるアクリル樹脂フィルム（B）と、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（a-1）および光重合開始剤（a-2）を含み、前記（a-1）以外の架橋性化合物を実質的に含まないことを特徴とする光硬化性樹脂組成物（A）層と、からなる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート。

多層構造重合体（I）：

（1）最内層重合体（I-A）

（I-A1）アクリル酸アルキルエステル	50～99.9質量%
（I-A2）メタクリル酸アルキルエステル	0～49.9質量%
（I-A3）共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%
（I-A4）多官能性単量体	0～10質量%
（I-A5）グラフト交叉剤	0.1～10質量%

（2）中間層重合体（I-B）

（I-B1）アクリル酸アルキルエステル	9.9～90質量%
（I-B2）メタクリル酸アルキルエステル	9.9～90質量%
（I-B3）共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%
（I-B4）多官能性単量体	0～10質量%
（I-B5）グラフト交叉剤	0.1～10質量%

（3）最外層重合体（I-C）

（I-C1）メタクリル酸アルキルエステル	80～100質量%
（I-C2）アクリル酸アルキルエステル	0～20質量%
（I-C3）共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%

【請求項 2】 前記多層構造重合体 (I) とメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性重合体 (II) とからなる樹脂組成物 (III) からなるアクリル樹脂フィルム (B) を含む請求項 1 記載の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを表面に有する積層成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層構造重合体又はこれ含む樹脂組成物からなる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、およびこれを積層した積層成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック製品の表面に装飾を施す方法としては、大きく分ければ、直刷り法と転写法がある。直刷り法は、成形品に直接印刷する方法であり、パッド印刷法、曲面シルク印刷法、静電印刷法等がある。これらは複雑な形状を有する成形品の製造には不適であり、高度な意匠性を付与することは困難である。一方、転写法には、熱転写法や水転写法があるが、比較的成本が高い。

【0003】

低コストで成形品に意匠性を付与する方法として、インサート成形法、またはインモールド成形法がある。インサート成形法は、印刷等の加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを、あらかじめ真空成形等によって三次元の形状に成形し、不要なシートまたはフィルム部分を除去した後、射出成形金型内に移し、基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。一方、インモールド成形法は、印刷等の加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを射出成形金型内に設置し、真空成形を施した後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。

## 【0004】

インサート成形、またはインモールド成形に用いることができる表面硬度、耐熱性に優れたフィルムとして、特定の組成からなるゴム含有重合体と、特定の組成からなる熱可塑性重合体とを特定の割合で混合してなるフィルムが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。このようなアクリル樹脂フィルムは、成形品に加飾性を付与するばかりでなく、クリア塗装の代替材料としての機能を有する。

## 【0005】

一方、ゴムを含有するアクリル樹脂からなるフィルムは、透明性、耐候性、柔軟性、加工性における優れた特性を活かし、各種樹脂成形品、木工製品、および金属成形品の表面に積層し、車輛内外装、家具・ドア材・窓枠・巾木・浴室内装等の建材用途等の表皮材、マーキングフィルム、高輝度反射材被覆用フィルムとして使用されている。

## 【0006】

従来、上記用途に用いられているフィルム用原料としては、様々な樹脂組成物が提案され、実用化されている。このうち、特に耐候性、透明性に優れ、かつ耐折り曲げ白化性等の耐ストレス白化性に優れたフィルムを与える原料として、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、およびグラフト交叉剤を重合体の構成成分とする特定構造の多層構造重合体が知られている（例えば、特許文献2、3参照。）。

## 【0007】

また、インモールド成形またはインサート成形に用いることができる意匠性の良好な成形品の製造に有利に用いることのできる、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性に優れ、かつ、粘着性がなく、加工性および保存安定性に優れた光硬化性樹脂を表面に有する光硬化性フィルムまたはシートが開示されている（文献4、5参照）。このような光硬化性フィルムまたはシートは、成形品に加飾性を付与するばかりでなく、塗装の代替材料としての機能を有する。

## 【0008】

近年、インサート成形法、またはインモールド成形法により成形された、表層

にフィルム層を有する部材が、車輛用途に用いられている。

#### 【0009】

特定の平均粒子径のゴム含有重合体を特定量含有することで、表面硬度、耐熱性、成形性に優れたフィルムが得られる（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、これらのアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性に懸念がある。

#### 【0010】

具体的には、（1）インサート成形では、真空成形後にフィルムまたはフィルムを積層した積層シートを取り除くため、またインモールド成形では、基材樹脂からはみ出したフィルムを取り除くために打ち抜き加工を行うと、成形品の端部で白化が生じるため、成形品の意匠性が損なわれる、（2）アンダーカットデザインの成形品を金型から取り外す際に白化が生じる、（3）文字等の凸デザインを有する成形品を得るために、凹みのある金型を使用した際、真空または圧空成形後も凹み部分では、フィルムが金型に追従せず、さらにフィルムの温度が $T_g$ 以下の状態で、基材樹脂を射出成形しなければならないため、樹脂圧によりフィルムが延伸されると白化が生じ、場合によっては割れてしまう。

#### 【0011】

上述したフィルムの耐成形白化性により、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、場合によっては白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要になるなど、工業的利用価値が低かった。

#### 【0012】

また、例えば、耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、および透明性に優れたフィルムが得られる（例えば、特許文献2、3参照。）。しかしながら、該特許文献には、得られたフィルムのインサート成形、またはインモールド成形に関する記述はなく、さらには、表面硬度、耐熱性に関する記述もない。また、実施例に記載されている多層構造重合体（最内層重合体 $T_g$ ： $-48^{\circ}\text{C}$ 、中間層重合体 $T_g$ ： $-10\sim 4^{\circ}\text{C}$ 、最外層重合体 $T_g$ ： $68\sim 92^{\circ}\text{C}$ に記載されている単量体組成を用い、FOXの式から算出した）を用いて、最終的に得られるフィルムから予想される表面硬度、耐熱性は、いずれも車輛用途に必要なレベ

ルに達していない。

#### 【0013】

また、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性に優れ、かつ、粘着性がなく、加工性および保存安定性に優れた光硬化性樹脂を表面に有する光硬化性フィルムまたはシートが得られる（例えば、特許文献 4、5 参照。）。

#### 【0014】

例えば光硬化性フィルムまたはシートを得るために、基材フィルム又はシートとして、表面硬度、耐熱性、成形性に優れたアクリル樹脂フィルム（例えば、特許文献 1 参照。）を用いた場合、これらのアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性に懸念があるため、得られる光硬化性フィルム又はシートについても、同様に耐成形白化性に懸念があった。

#### 【0015】

また、基材フィルム又はシートとして、耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、および透明性に優れたアクリル樹脂フィルム（例えば、特許文献 2、3 参照。）を用いた場合、これらのアクリル樹脂フィルムは耐熱性が劣るために、光硬化性樹脂組成物をフィルムに塗布した後の溶剤除去のための乾燥工程で、光硬化性樹脂組成物やアクリル樹脂フィルムが引き伸ばされてしまい、硬化後の耐擦傷性、表面硬度が低下する場合がある。また、これらのアクリル樹脂フィルムを用いた場合、乾燥条件を最適化することで、アクリル樹脂フィルムの引き伸びを最少限に抑えることは可能であるが、乾燥工程の装置が長大化するばかりでなく、生産効率が低下するため工業的利用価値が低かった。更に、乾燥温度を高めることができないために、後述するように光硬化性樹脂層中の残存有機溶剤量を低減することができないので、残存溶剤に起因する種々の懸念が起り易くなる。また、光硬化後の光硬化性フィルム又はシートの表面硬度については、基材となるフィルム又はシートの表面硬度の影響を強く受けるため、これらのアクリル樹脂フィルムを基材として用いた場合の光硬化後の光硬化性フィルム又はシートの表面硬度は低いものしか得られなかった。

#### 【0016】

##### 【特許文献 1】



特開平 8-323934 号公報

【特許文献 2】

特公昭 62-19309 号公報

【特許文献 3】

特公昭 63-8983 号公報

【特許文献 4】

特開 2002-80550 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-79621 号公報

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような状況に鑑み、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる耐熱性、耐擦傷性、表面硬度を満足する光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを提供することを本発明の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明によれば、各重合体層が下記に示す単量体混合物からなり、最内層重合体 (I-A) と、ガラス転移温度が 25~100℃であり、最内層重合体 (I-A) とは異なる組成の中間層重合体 (I-B) と、最外層重合体 (I-C) と、がこの順に積層されてなる多層構造重合体 (I) 又はその樹脂組成物 (III) からなるアクリル樹脂フィルム (B) と、ならびに側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (a-1) および光重合開始剤 (a-2) を含み、前記 (a-1) 以外の架橋性化合物を実質的に含まないことを特徴とする光硬化性樹脂組成物 (A) 層と、からなる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、およびこれを積層した積層成形品である。

【0019】

多層構造重合体 (I) :

(1) 最内層重合体 (I-A)

- |                            |            |
|----------------------------|------------|
| (I-A1) アクリル酸アルキルエステル       | 50～99.9質量% |
| (I-A2) メタクリル酸アルキルエステル      | 0～49.9質量%  |
| (I-A3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 | 0～20質量%    |
| (I-A4) 多官能性単量体             | 0～10質量%    |
| (I-A5) グラフト交叉剤             | 0.1～10質量%  |
- (2) 中間層重合体 (I-B)
- |                            |           |
|----------------------------|-----------|
| (I-B1) アクリル酸アルキルエステル       | 9.9～90質量% |
| (I-B2) メタクリル酸アルキルエステル      | 9.9～90質量% |
| (I-B3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 | 0～20質量%   |
| (I-B4) 多官能性単量体             | 0～10質量%   |
| (I-B5) グラフト交叉剤             | 0.1～10質量% |
- (3) 最外層重合体 (I-C)
- |                            |           |
|----------------------------|-----------|
| (I-C1) メタクリル酸アルキルエステル      | 80～100質量% |
| (I-C2) アクリル酸アルキルエステル       | 0～20質量%   |
| (I-C3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 | 0～20質量%。  |

**【0020】**

本発明によれば、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる耐熱性、耐擦傷性、表面硬度を満足する光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを提供することができる。

**【0021】****【発明の実施の形態】**

本発明に用いる多層構造重合体 (I) は、

**(1) 最内層重合体 (I-A)**

- |                            |            |
|----------------------------|------------|
| (I-A1) アクリル酸アルキルエステル       | 50～99.9質量% |
| (I-A2) メタクリル酸アルキルエステル      | 0～49.9質量%  |
| (I-A3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 | 0～20質量%    |
| (I-A4) 多官能性単量体             | 0～10質量%    |
| (I-A5) グラフト交叉剤             | 0.1～10質量%  |

## (2) 中間層重合体 (I-B)

(I-B 1) アクリル酸アルキルエステル	9. 9 ~ 90 質量%
(I-B 2) メタクリル酸アルキルエステル	9. 9 ~ 90 質量%
(I-B 3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0 ~ 20 質量%
(I-B 4) 多官能性単量体	0 ~ 10 質量%
(I-B 5) グラフト交叉剤	0. 1 ~ 10 質量%

## (3) 最外層重合体 (I-C)

(I-C 1) メタクリル酸アルキルエステル	80 ~ 100 質量%
(I-C 2) アクリル酸アルキルエステル	0 ~ 20 質量%
(I-C 3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0 ~ 20 質量%

を構成成分とし、最内層重合体 (I-A) とは異なる組成の中間層重合体 (I-B) 単独のガラス転移温度  $T_g$  が  $25 \sim 100^\circ\text{C}$  である。

## 【0022】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 1) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸  $n$ -ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸  $n$ -オクチル等が挙げられる。これらは単独または二種以上を混合して使用することができる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸  $n$ -ブチルである。

## 【0023】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸  $n$ -ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

## 【0024】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレ

ン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0025】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いることができる。多官能性単量体とは、同程度の共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

#### 【0026】

また、多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

#### 【0027】

最内層重合体 (I-A) を構成するグラフト交叉剤 (I-A 5) とは、異なる共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、共重合性の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤 (I-A 5) は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上、かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

#### 【0028】

なお、連鎖移動剤の存在下で重合しても良い。

【0029】

最内層重合体 (I-A) 中のアクリル酸アルキルエステル (I-A1) の含有量は、50～99.9質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、より好ましくは55質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。また、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度の観点から、より好ましくは79.9質量%以下、最も好ましくは69.9質量%以下である。

【0030】

最内層重合体 (I-A) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-A2) の含有量は、0～49.9質量%が好ましい。より好ましくは20質量%以上、最も好ましくは30質量%以上である。また、より好ましくは44.9質量%以下、最も好ましくは39.9質量%以下である。

【0031】

最内層重合体 (I-A) 中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-A3) は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

【0032】

最内層重合体 (I-A) 中の多官能性単量体 (I-A4) の含有量は、0～10質量%が好ましい。より好ましくは0.1質量%以上であり、6質量%以下である。

【0033】

最内層重合体 (I-A) 中のグラフト交叉剤 (I-A5) の含有量は、0.1～10質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、10質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靱さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、2質量%以下である。

【0034】

最内層重合体 (I-A) 単独のT<sub>g</sub>は、得られるフィルムの耐衝撃性および耐成形白化性の観点から、後述の中間層重合体 (I-B) 単独のT<sub>g</sub>未満であるこ

とが好ましい。より好ましくは $25^{\circ}\text{C}$ 未満、さらに好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以下、最も好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以下である。

#### 【0035】

特に限定されないが、多層構造重合体中の最内層重合体 (I-A) の含有量は $15\sim 50$ 質量%が好ましい。 $15$ 質量%以上の場合、得られるフィルムに耐成形白化性を付与することができ、製膜性とインサート成形およびインモールド成形可能な靱性を両立させることができる。より好ましくは $20$ 質量%以上である。また、 $50$ 質量%以下の場合、車輛用途に必要な表面硬度および耐熱性を兼ね備えたフィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは $35$ 質量%以下である。

#### 【0036】

最内層重合体 (I-A) は、単層でも良いが、より好ましくは2層形成をする。特に限定はされないが、最内層重合体 (I-A) 中の2層の単量体構成比は異なることが好ましい。

#### 【0037】

得られるフィルムの耐成形白化性、耐衝撃性、および表面硬度の観点から、最内層重合体 (I-A) が2層からなる場合、内側層 (I-A<sub>1</sub>) の $T_g$ は外側層 (I-A<sub>2</sub>) の $T_g$ よりも低いほうが好ましい。具体的には、耐成形白化性および耐衝撃性の観点から、内側層 (I-A<sub>1</sub>) の $T_g$ は $-30^{\circ}\text{C}$ 未満が好ましく、表面硬度の観点から、外側層 (I-A<sub>2</sub>) の $T_g$ は $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

#### 【0038】

得られる表面硬度の観点から、最内層重合体 (I-A) 中の内側層 (I-A<sub>1</sub>) の含有量は $1$ 質量%以上、 $20$ 質量%以下が好ましく、外側層 (I-A<sub>2</sub>) の含有量は $80$ 質量%以上、 $99$ 質量%以下が好ましい。

#### 【0039】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B<sub>1</sub>) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $2$ -エチルヘキシル、アクリル酸 $n$ -オクチル等が挙げられる。これら

は単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸 *n*-ブチルである。

#### 【0040】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0041】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0042】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いるとよい。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

#### 【0043】

多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

#### 【0044】

中間層重合体 (I-B) を構成するグラフト交叉剤 (I-B 5) としては、共重合性の  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、ま

たはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤（I-B5）は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上、かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0045】

なお、連鎖移動剤の存在下で重合しても良い。

【0046】

中間層重合体（I-B）中のアクリル酸アルキルエステル（I-B1）の含有量は、9.9～90質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは19.9質量%以上、最も好ましくは29.9質量%以上である。また、より好ましくは60質量%以下、最も好ましくは50質量%以下である。

【0047】

中間層重合体（I-B）中のメタクリル酸アルキルエステル（I-B2）の含有量は、9.9～90質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは39.9質量%以上、最も好ましくは49.9質量%以上である。また、より好ましくは80質量%以下、最も好ましくは70質量%以下である。

【0048】

中間層重合体（I-B）中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体（I-B3）の含有量は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

【0049】

中間層重合体（I-B）中の多官能性単量体（I-B4）の含有量は、0～10質量%が好ましい。より好ましくは6質量%以下である。



## 【0050】

中間層重合体 (I-B) 中のグラフト交叉剤 (I-B5) の含有量は、0.1～10質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、5質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靱さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、2質量%以下である。

## 【0051】

中間層重合体 (I-B) の組成は、最内層重合体 (I-A) の組成と異なることが必要である。これらの重合体の組成が異なることで、耐衝撃性、および耐成形白化性を同時に満足することができる。

## 【0052】

なお、本発明で言う「異なる組成」の定義とは、各重合体を形成するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、共重合可能な二重結合を有する他の単量体、多官能性単量体、およびグラフト交叉剤の、種類および/または量が異なることである。

## 【0053】

中間層重合体 (I-B) 単独の  $T_g$  は、25～100℃の範囲である。 $T_g$  が25℃以上の場合、表面硬度および耐熱性が車輛用途に必要なレベルとなり、良好なフィルムが得られる。より好ましくは40℃以上、最も好ましくは50℃以上である。また  $T_g$  が100℃以下の場合、耐成形白化性および製膜性の良好なフィルムが得られる。より好ましくは80℃以下、最も好ましくは70℃以下である。

## 【0054】

このように、特定の組成および  $T_g$  の中間層重合体 (I-B) を設けることで、これまで必要物性を満たすのに適した多層構造重合体、あるいは樹脂組成物が設計されてこなかったために実現困難であった、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性を両立させるアクリル樹脂フィルムを得ることができる。

## 【0055】

特に限定されるわけではないが、好ましい多層構造重合体中の中間層重合体（I-B）の含有量は、5～35質量%が好ましい。この範囲内であれば、上述の耐成形白化性と、表面硬度、耐熱性を両立するために重要な中間層重合体（I-B）の機能を発現させることができるとともに、得られるフィルムのその他の物性、例えば、製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができるため好ましい。より好ましくは、20質量%以下である。

#### 【0056】

最外層重合体（I-C）を構成する成分（I-C1）のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0057】

最外層重合体（I-C）を構成する成分（I-C2）のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルである。

#### 【0058】

最外層重合体（I-C）を構成する成分（I-C3）の共重合可能な二重結合を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0059】

最外層重合体（I-C）中のメタクリル酸アルキルエステル（I-C1）の含有量は、80～100質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度、耐熱性の観点から、より好ましくは90質量%以上、最も好ましくは93

質量%以上である。また、より好ましくは99質量%以下である。

#### 【0060】

最外層重合体(I-C)中のアクリル酸アルキルエステル(I-C2)の含有量は、0~20質量%が好ましい。より好ましくは1質量%以上である。また、より好ましくは10質量%以下、最も好ましくは7質量%以下である。

#### 【0061】

最外層重合体(I-C)中の共重合可能な二重結合を有する単量体(I-C3)の含有量は、0~20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

#### 【0062】

特に限定されないが、最外層重合体(I-C)の重合時に連鎖移動剤を使用し、最外層重合体(I-C)の分子量を調整することができる。この連鎖移動剤は通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いるのが好ましく、具体例としては、炭素数2~20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素等が挙げられ、これらは単独、または二種以上を混合して使用できる。連鎖移動剤の含有量は、該重合体(I-C)の単量体((I-C1)~(I-C3))100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましい。より好ましくは0.2質量部以上、最も好ましくは0.4質量部以上である。

#### 【0063】

特に限定されないが、最外層重合体(I-C)単独のTgは、60℃以上が好ましい。該Tgが60℃以上の場合、車輛用途に適した表面硬度、および耐熱性を有するフィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは80℃以上、最も好ましくは90℃以上である。また、凝固性および得られる多層構造重合体の取り扱い性の観点から、105℃以下が好ましい。

#### 【0064】

特に限定されないが、多層構造重合体中の最外層重合体(I-C)の含有量は15~80質量%が好ましい。該含有量が15質量%以上の場合、表面硬度、および耐熱性の観点から好ましい。より好ましくは45質量%以上である。また該含有量が80質量%以下の場合、得られるフィルムに耐成形白化性、インサート

成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができるため、好ましい。より好ましくは70質量%以下である。

#### 【0065】

本発明の多層構造重合体は、上述した各(I-A)、(I-B)、および(I-C)の重合体層から構成されるものであるが、さらに該多層構造重合体が目的とする、優れた耐成形白化性を得るためには、多層構造重合体のゲル含有率が少なくとも50%であることが好ましい。より好ましくは60%以上である。この場合のゲル含有率とは、所定量(抽出前質量)の多層構造重合体をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し(抽出後質量)、以下の方法にて算出した値のものである:

$$\text{ゲル含有率}(\%) = \text{抽出後質量}(\text{g}) / \text{抽出前質量}(\text{g}) \times 100.$$

#### 【0066】

耐成形白化性の点から述べると、ゲル含有率は大きい程有利であるが、易成形性の点から述べると、ある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるため、ゲル含有率は80%以下が好ましい。

#### 【0067】

多層構造重合体を製造するに際しては、特に限定されないが、多層構造重合体の重量平均粒子径は、 $0.03\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの機械的特性の観点から、より好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.09\mu\text{m}$ 以上である。また、耐成形白化性および透明性の観点から、より好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.13\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0068】

多層構造重合体の製造法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、特にこれに制限されることはなく、例えば、乳化重合後、最外層重合体(I-C)の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によっても行うことができる。

#### 【0069】

また、特に限定されるわけではないが、多層構造重合体を乳化重合により製造

する場合は、多層構造重合体中の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し重合した後、中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体、あるいは単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法が好ましい。

#### 【0070】

最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合させることにより、特にアセトン中に分散させた際に、その分散液中に存在する直径  $55\mu\text{m}$  以上の粒子の数が多層構造重合体  $100\text{g}$  あたり  $0\sim 50$  個である多層構造重合体を容易に得ることができる。こうして得られた多層構造重合体を原料に用いたフィルムは、フィルム中のフィッシュアイ数が少ないという特性を有し、特に印刷抜けが発生しやすい印圧の低い淡色の木目柄やメタリック調、漆黒調等のベタ刷りのグラビア印刷を施した場合でも、印刷抜けが少なく、高いレベルでの印刷性を有するため、好ましい。

#### 【0071】

乳化液を調製する際に使用される界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、およびノニオン系の界面活性剤が使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、ロジン石鹼、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。このうち、特に昨今問題となっている内分泌かく乱化学物質からの生態系保全の点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩が好ましい。上記界面活性剤の好ましい具体例としては、三洋化成工業社製のNC-

718、東邦化学工業社製のフォスファノールLS-529、フォスファノールRS-610NA、フォスファノールRS-620NA、フォスファノールRS-630NA、フォスファノールRS-640NA、フォスファノールRS-650NA、フォスファノールRS-660NA、花王社製のラテムルP-0404、ラテムルP-0405、ラテムルP-0406、ラテムルP-0407等が挙げられる。

#### 【0072】

また、乳化液を調製する方法としては、水中に単量体混合物を仕込んだ後、界面活性剤を投入する方法、水中に界面活性剤を仕込んだ後、単量体混合物を投入する方法、単量体混合物中に界面活性剤を仕込んだ後、水を投入する方法等が挙げられる。このうち、水中に単量体を仕込んだ後界面活性剤を投入する方法、および水中に界面活性剤を仕込んだ後単量体混合物を投入する方法、が多層構造重合体を得る方法としては好ましい。

#### 【0073】

また、最内層重合体(I-A)を与える単量体混合物を水、および界面活性剤と混合して調製した乳化液を調製するための混合装置としては、攪拌翼を備えた攪拌機およびホモジナイザー、ホモミキサー等の各種強制乳化装置、膜乳化装置等が挙げられる。

#### 【0074】

また、調製する乳化液としては、W/O型、O/W型のいずれの分散構造でも使用することができるが、特に水中に単量体混合物の油滴が分散したO/W型で、分散相の油滴の直径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0075】

一方、本発明の好ましい多層構造重合体を構成する最内層重合体(I-A)、中間層重合体(I-B)、および最外層重合体(I-C)を形成する際に使用する重合開始剤は公知のものが使用でき、その添加方法は、水相、単量体相のいずれか片方、または双方に添加する方法を用いることができる。特に好ましい開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第

一鉄・エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

#### 【0076】

特に、上述の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合した後、中間層重合体（I-B）および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法においては、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム塩・ロンガリットを含む水溶液を重合温度まで昇温した後、調製した乳化液を反応器に供給して重合し、次いで過酸化物等の重合開始剤を含む中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物を順次反応器に供給し、重合する方法が、本発明の多層構造重合体を得る方法としては最も好ましい。

#### 【0077】

なお、重合温度は用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、好ましくは40～120℃、さらに好ましくは60～95℃である。

#### 【0078】

上記の方法で得られる好ましい多層構造重合体を含むポリマーラテックスを必要に応じて濾材を配した濾過装置を用いて処理することができる。この濾過処理は、重合中に発生するスケールのラテックスからの除去、あるいは重合原料中、また重合中に外部から混入する夾雑物を除去するためのものであり、多層構造重合体を得るためにより好ましい方法である。

#### 【0079】

なお、その際使用される濾材を配した濾過装置としては、袋状のメッシュフィルターを利用したISPフィルターズ・ピーターイー・リミテッド社のGAFフィルターシステムや円筒型濾過室内の内側面に円筒型の濾材を配し、該濾材内に攪拌翼を配した遠心分離型濾過装置、あるいは濾材が該濾材面に対して水平の円運動および垂直の振幅運動をする振動型濾過装置が好ましい。

#### 【0080】

本発明の多層構造重合体は、上述の方法で製造した重合体ラテックスから多層

構造重合体を回収することによって製造することができる。重合体ラテックスから多層構造重合体を回収する方法としては、特に限定はされないが、塩析または酸析凝固、あるいは噴霧乾燥、凍結乾燥等の方法が挙げられ、粉状で回収される。

#### 【0081】

このうち、金属塩を用いて塩析処理する場合、最終的に得られた多層構造重合体中への残存金属含有量を800ppm以下にすることが好ましい。特に、マグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際は、その残存金属含有量を極力少なく（少なくとも600ppm以下）しないと、最終的に得られた多層構造重合体を原料としたアクリル樹脂フィルムを沸騰水中に浸漬する際、白化現象を生じる場合がある。なお、カルシウム系、硫酸系凝固を行うと、比較的良好な傾向を示すが、いずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには、残存金属量を800ppm以下にすることが必要であり、微量であるほどよい。

#### 【0082】

本発明では、多層構造重合体（I）を単独で用いることができるが、以下に示す熱可塑性重合体（II）を併用した樹脂組成物（III）を用いることもできる。

#### 【0083】

本発明に用いられる熱可塑性重合体（II）は、メタクリル酸アルキルエステルを主成分としていることが好ましい。具体的には、炭素数1～4のメタクリル酸アルキルエステル50～100質量%と、アクリル酸アルキルエステル0～50質量%と、必要によりこれらと共重合可能な二重結合を有する他の単量体の少なくとも一種0～50質量%と、からなり、還元粘度（重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定）が0.15g/L以下である重合体である。

#### 【0084】

熱可塑性重合体（II）を構成するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル



酸 n-ブチル等が挙げられるが、これらのうち表面硬度およびメタクリル酸メチルが好ましい。

【0085】

熱可塑性重合体 (II) を構成するアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル等が使用できるが、これらのうち、表面硬度および耐熱性の観点から、アクリル酸メチルが好ましい。

【0086】

熱可塑性重合体 (II) を構成する共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、公知の単量体を使用できる。

【0087】

熱可塑性重合体 (II) 中のメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるフィルムの表面硬度および耐熱性の観点から、50~100質量%が好ましい。好ましくは80質量%以上であり、99.9質量%以下である。

【0088】

熱可塑性重合体 (II) 中のアクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるフィルムの製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与する観点から、0~50質量%が好ましい。好ましくは0.1質量%以上であり、20質量%以下である。

【0089】

熱可塑性重合体 (II) の還元粘度（重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定）は、得られるフィルムのインサート成形性およびインモールド成形性、および製膜性の観点から、0.15g/L以下が好ましい。より好ましくは0.1g/L以下である。

【0090】

本発明の樹脂組成物 (III) は、多層構造重合体 (I) 1~99質量%、熱可塑性重合体 (II) 1~99質量%からなる。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、樹脂組成物 (III) 中の多層構造重合体 (I) の含有量は、より好ましくは50質量%以上、最も好ましくは70質量%以上であ

る。樹脂組成物 (III) 中の熱可塑性重合体 (II) の含有量は、より好ましくは 50 質量%以下、最も好ましくは 30 質量%以下である。

#### 【0091】

本発明の樹脂組成物 (III) のゲル含有率は、耐成形白化性および製膜性の観点から、10～80%であることが好ましい。より好ましくは 20%以上、最も好ましくは 40%以上である。また、より好ましくは 75%以下、最も好ましくは 70%以下である。

#### 【0092】

本発明では、上述の熱可塑性重合体 (II) とは別に、重合体の還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) 0.15 g/L を越える熱可塑性重合体 (IV) を使用することができる。該熱可塑性重合体 (IV) は、メタクリル酸メチル 50～100 質量%と、必要によりこれと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも 1 種 0～50 質量%とからなり、フィルム製膜性を良好とする成分である。

#### 【0093】

本発明の多層構造重合体を原料に用いたフィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、防カビ剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含むことができる。

#### 【0094】

特に、基材の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されることが好ましい。使用される紫外線吸収剤の分子量は 300 以上であることが好ましく、より好ましくは 400 以上である。分子量が 300 以上の紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際の紫外線吸収剤の揮発による金型汚れ等を防止することができる。また一般的に、分子量が高い紫外線吸収剤ほど、フィルム状態に加工した後の長期的なブリードアウトが起こりにくく、分子量が低いものよりも紫外線吸収性能が長期間に渡り持続する。

#### 【0095】

さらに、紫外線吸収剤の分子量が300以上であると、フィルム状物がTダイから押し出され冷却ロールで冷やされるまでの間に、紫外線吸収剤が揮発する量が少ない。従って、残留する紫外線吸収剤の量が十分なので良好な性能を発現する。また、揮発した紫外線吸収剤がTダイ上部にあるTダイを吊るすチェーンや排気用のフードの上で再結晶して経時的に成長し、これがやがてフィルム上に落ちて、外観上の欠陥になるという問題も少なくなる。

#### 【0096】

紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用できる。前者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、旭電化工業社製の商品名：アデカスタブLA-31、後者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン1577等が挙げられる。

#### 【0097】

上記配合剤の添加方法としては、本発明のフィルムを製膜するための製膜機に多層構造重合体とともに供給する方法と、予め多層構造重合体に配合剤を添加した混合物を各種混練機にて混練混合する方法がある。後者の方法に使用する混練機としては、通常の単軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、ロール混練機等が挙げられる。

#### 【0098】

本発明で用いられるアクリル樹脂フィルムの製造法としては、熔融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法等の公知の方法が挙げられるが、経済性の点からTダイ法が好ましい。

#### 【0099】

本発明のフィルムの厚みは、10～500 $\mu$ mであり、好ましくは、30 $\mu$ m以上であり200 $\mu$ m以下である。500 $\mu$ m以下の場合、インサート成形およびインモールド成形に適した剛性であり、安定してフィルムを製造することができるため、好ましい。10 $\mu$ m以上の場合、基材の保護性、得られる成形品に深み感を付与することができるため、好ましい。

## 【0100】

このようにして得られたフィルムは、耐成形白化性に優れる。耐成形白化性の指標として、フィルム（厚み  $125\mu\text{m}$ ）を急速に  $180^\circ$  折り曲げたときの、折り目部分の白化が挙げられる。本発明のフィルムは、折り曲げ試験を行った際の折り目が全く白化しない、あるいは極僅か白化する程度であることが好ましい。

## 【0101】

折り曲げ試験を行った際の折り目が全く白化しない、あるいは極僅か白化する程度のフィルムは、インサート成形、またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化が目立たなくなるため、印刷柄が消えることなく、また意匠性が低下することなく成形品を得ることができるため、工業的利用価値は高い。

## 【0102】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であることが好ましい。さらにHB以上がより好ましく、最も好ましくはF以上である。

## 【0103】

鉛筆硬度が2B以上のアクリル樹脂フィルムは、インサート成形またはインモールド成形を施す工程中で傷がつきにくい。また、光硬化後の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの鉛筆硬度についても基材であるアクリル樹脂フィルム（B）の鉛筆硬度の影響を強く受けるため、アクリル樹脂フィルム（B）の硬度は2B以上であることが好ましい。

## 【0104】

本発明のアクリル樹脂フィルム（B）は、熱変形温度（ASTM D648に基づく測定）が  $80^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。熱変形温度が  $80^\circ\text{C}$  以上である場合、光硬化性樹脂組成物をフィルムに塗布した後の溶剤除去のための乾燥工程で、光硬化性樹脂組成物やアクリル樹脂フィルムが引き伸ばされ難くなり、硬化後の耐擦傷性、表面硬度の低下を最小限に抑えることができるばかりでなく、乾燥温度を高めることができるので、最小限の乾燥設備で効率よく乾燥を行うことが出来る。更に、乾燥温度を高めると、後述するように光硬化性

樹脂（A）層中の残存有機溶剤量を低減することができるので、残存溶剤に起因する種々の問題が起こり難くなる。アクリル樹脂フィルムの熱変形温度は85℃以上であることが更に好ましく、90℃以上であることが最も好ましい。

#### 【0105】

また、車輛用途において、フロントコントロールパネルなど、車内で直射日光を受ける部分にも該アクリル樹脂フィルムを使用することができ、用途がさらに拡大するという観点から、熱変形温度が90℃以上であることがより好ましい。

#### 【0106】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（a-1）および光重合開始剤（a-2）を含み、前記（a-1）以外の架橋性化合物を実質的に含まないものである。本発明においては、この光硬化性樹脂組成物（A）の層をアクリル樹脂フィルム（B）上に積層することにより、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを得ることができる。本発明の光硬化性樹脂組成物において、このようにポリマー側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する構造を導入したことにより、ポリマー側鎖間で架橋反応が進行するため、著しく良好な耐磨耗性、耐擦傷性が得られ、また反応性ビニル基を有する低分子量架橋性化合物を含有させる必要が無く、そのため表面粘着性が無く、保存安定性に優れるフィルム又はシートが得られるという利点を有する。

#### 【0107】

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（a-1）としては、例えば、ガラス転移温度が25～175℃、好ましくは30～150℃の、ポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有するものが挙げられる。具体的には、ポリマーとして以下の化合物（1）～（8）を重合または共重合させたものに対し、後述する方法（イ）～（へ）によりラジカル重合性不飽和基を導入したものをを用いることができる。

#### 【0108】

（1）水酸基を有する単量体：N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキ

シプロピル (メタ) アクリレート等

(2) カルボキシ基を有する単量体: (メタ) アクリル酸、アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等

(3) エポキシ基を有する単量体: グリシジル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート等

(4) アジリジニル基を有する単量体: 2-アジリジニルエチル (メタ) アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等

(5) アミノ基を有する単量体: (メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等

(6) スルホン基を有する単量体: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等

(7) イソシアネート基を有する単量体: 2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの等モル付加物のような、ジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物、2-イソシアネートエチル (メタ) アクリレート等

(8) さらに、上記の共重合体のガラス転移温度を調節したり、光硬化性フィルム又はシートの物性を調和させたりするために、上記の化合物をそれと共重合可能な単量体と共重合させることもできる。そのような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート類、N-フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、N-ブチルマレイミド等のイミド誘導体、ブタジエン等のオレフィン系単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

#### 【0109】

次に、上述のようにして得た重合体に、以下に述べる方法 (イ) ~ (へ) によりラジカル重合性不飽和基を導入する。

#### 【0110】

(イ) 水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、(メタ) ア

クリル酸等のカルボキシル基を有する単量体等を縮合反応させる。

【0111】

(ロ) カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

【0112】

(ハ) エポキシ基、イソシアネート基またはアジリジニル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体又はカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

【0113】

(ニ) 水酸基またはカルボキシル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体またはアジリジニル基を有する単量体、あるいはイソシアネート基を有する単量体、またはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体との等モル付加物を付加反応させる。

【0114】

(ホ) アミノ基を有する単量体 (5) の重合体または共重合体の場合には、前述のカルボキシル基を有する単量体 (2) 等を縮合反応させる。

【0115】

(ヘ) アミノ基を有する単量体 (5) の重合体または共重合体の場合には、前述のエポキシ基を有する単量体 (3) またはアセトアセトキシ基を有する単量体等を付加反応させる。

【0116】

上記の反応は、微量のヒドロキノン等の重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行うことが好ましい。

【0117】

熱可塑性樹脂 (a-1) の側鎖のラジカル重合性不飽和基の量は、二重結合当量 (側鎖ラジカル重合性不飽和基 1 個あたりの平均分子量) が、仕込み値からの計算値で平均 3000 g/mol 以下であることが、耐擦傷性、耐磨耗性向上の観点から好ましい。より好ましい二重結合当量の範囲は、平均 1200 g/mol 以下であり、さらに好ましい範囲は、最も好ましい範囲は、平均 800 g/mol

0.1以下である。また、 $10\text{ g/mol}$ 以上が好ましい。

#### 【0118】

このように、架橋に関与するラジカル重合性不飽和基を熱可塑性樹脂中に複数導入することにより、低分子量の架橋性化合物を使用する必要がなく、後述する長期間の保管や加熱成形時においても、表面粘着性を有することなく、効率的に硬化物性を向上することが可能となる。

#### 【0119】

熱可塑性樹脂(a-1)の数平均分子量は、 $5,000\sim 2,500,000$ の範囲が好ましく、 $10,000\sim 1,000,000$ の範囲がさらに好ましい。熱可塑性樹脂(a-1)を含む光硬化性樹脂組成物(A)を用いて形成した光硬化性フィルム又はシートをインサート又はインモールド成形する際に、金型剥離性が良好になる点や、光硬化後のインサート又はインモールド成形品の表面硬度が向上する点から、数平均分子量は $5,000$ 以上であることが好ましい。一方、合成の容易さや外観の観点、また、アクリル樹脂フィルム(B)との密着性発現の観点から、数平均分子量は $2,500,000$ 以下であることが好ましい。

#### 【0120】

また、熱可塑性樹脂(a-1)はガラス転移温度が $25\sim 175^\circ\text{C}$ に調節されていることが好ましく、 $30\sim 150^\circ\text{C}$ に調節されていることがさらに好ましい。インサート又はインモールド成形時の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの金型剥離性が良好になる点や、光硬化後のインサート又はインモールド成形品の表面硬度が向上する点から、ガラス転移温度は $25^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。一方、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの取り扱い性の観点からガラス転移温度は $175^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0121】

また、得られる熱可塑性樹脂共重合体のガラス転移温度を考慮すると、ホモポリマーとして高いガラス転移温度を有するものとなるビニル重合性単量体を使用することが好ましい。

#### 【0122】



さらに、熱可塑性樹脂共重合体の耐候性向上の観点からは、ビニル重合性単量体として（メタ）アクリレート類を主成分として用いてアクリル系樹脂とすることが好ましい。

#### 【0123】

また、後述するように、本発明の光硬化性樹脂組成物（A）中に無機微粒子（a-3）を添加する場合、無機微粒子（a-3）の表面の官能基（ヒドロキシル基、カルボキシル基、シラノール基等）と反応しうる基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン化シリル基およびアルコキシシリル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を分子内に有するビニル重合性単量体は、得られる光硬化性樹脂組成物の剛性、靱性、耐熱性等の物性をより向上させるように働くため、かかる官能基がラジカル重合可能なビニル重合性単量体成分の一部として含有されていてもよい。

#### 【0124】

このような反応性の基を分子内に含有するビニル重合性単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0125】

本発明で用いる光重合開始剤（a-2）としては、光照射によってラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

#### 【0126】

光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を用いることができ、特に限定はないけれども、硬化時の黄変性や耐候時の劣化を考慮すると、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、アシルホスフィンオキサイド系のような分子内にアミノ基を含まない開始剤が良い。例えば、1-（4-ドデシルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-

オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドが好ましい。これらのうちには成形方法によっては一時的にその化合物の沸点以上の温度になることがあるので、注意が必要である。成形品の表面硬度を上げるため、n-メチルジエタノールアミンなどの酸素による重合硬化阻害を抑制する添加剤を添加しても良い。また、これらの光重合開始剤のほかに、成形時の熱を利用しての硬化も考慮して、各種過酸化物を添加しても良い。光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートに過酸化物を含有させる場合には、150℃、30秒程度で硬化させる必要があるので、臨界温度の低い過酸化物、例えば、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が好ましく用いられる。

#### 【0127】

光ラジカル重合開始剤の添加量は、硬化後の残存量が耐候性に影響するため、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する化合物に対して5質量%以下が望ましく、特に硬化時の黄変に関連するアミノ系の光ラジカル重合開始剤は1質量%以下が望ましい。

#### 【0128】

本発明の光硬化性樹脂組成物(A)には、さらに耐擦傷性や耐磨耗性を向上させる目的で、無機微粒子(a-3)を添加することができる。本発明に用いられる無機微粒子(a-3)においては、得られる光硬化性樹脂組成物が透明となれば、その種類や粒子径、形態は特に制限されない。無機微粒子の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、等が挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、入手の容易さや価格面、得られる光硬化性樹脂組成物層の透明性や耐磨耗性発現の観点から、コロイダルシリカが好ましい。

#### 【0129】

コロイダルシリカは、通常の水性分散液の形態や、有機溶媒に分散させた形態で用いることができるが、(a-1)成分である熱可塑性樹脂とともに均一かつ

安定に分散させるためには、有機溶媒に分散させたコロイダルシリカを用いることが好ましい。

#### 【0130】

そのような有機溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、エチレングリコール、キシレン/ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等を例示することができる。なかでも、熱可塑性樹脂とともに均一に分散させるためには、熱可塑性樹脂(a-1)を溶解可能な有機溶媒を選択することが好ましいが、後述するように、本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを製造する際にこれらの有機溶媒は加熱乾燥させて揮発させるため、アクリル樹脂フィルム(B)の主たる構成成分である樹脂成分のガラス転移温度より80℃以上、好ましくは30℃以上高い沸点を有する有機溶媒は、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート内に残存しやすく好ましくない。

#### 【0131】

有機溶媒に分散させた形態のコロイダルシリカとしては、分散媒に分散されている市販品、例えば、メタノールシリカゾルMA-ST、イソプロピルアルコールシリカゾルIPA-ST、*n*-ブタノールシリカゾルNBA-ST、エチレングリコールシリカゾルEG-ST、キシレン/ブタノールシリカゾルXBA-ST、エチルセロソルブシリカゾルETC-ST、ブチルセロソルブシリカゾルBTC-ST、ジメチルホルムアミドシリカゾルDBF-ST、ジメチルアセトアミドシリカゾルDMAC-ST、メチルエチルケトンシリカゾルMEK-ST、メチルイソブチルケトンシリカゾルMIBK-ST(以上商品名、日産化学社製)等を用いることができる。

#### 【0132】

無機微粒子(a-3)の粒子径は、得られる光硬化性樹脂組成物層の透明性の観点から、通常は0を超えて200nm以下である。より好ましくは100nm以下であり、さらに好ましくは50nm以下である。

#### 【0133】

無機微粒子 (a-3) の添加量は、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (a-1) の固形分 100 質量部に対して、無機微粒子固形分で 5 ~ 400 質量部の範囲が好ましく、10 ~ 200 質量部の範囲が特に好ましい。無機微粒子の添加量が 5 質量部未満の場合には、耐磨耗性向上効果が認められないことがあり、また添加量が 400 質量部を超える場合には、光硬化性樹脂組成物 (A) の保存安定性が低下するばかりか、得られる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの成形性が低下することがある。

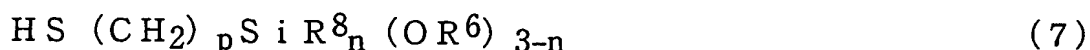
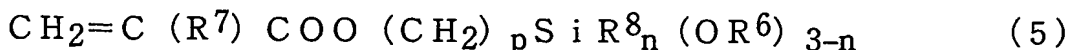
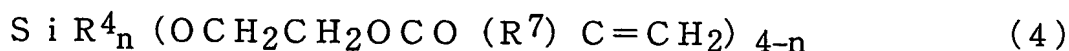
#### 【0134】

また、本発明で用いられる無機微粒子 (a-3) としては、下記構造式 (2) で表されるシラン化合物によって、予め表面が処理されたものを用いてもよい。表面処理された無機微粒子の使用は、光硬化性樹脂組成物 (A) の保存安定性がさらに良好となり、また得られる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの表面硬度および耐候性も良好となるので好ましい；



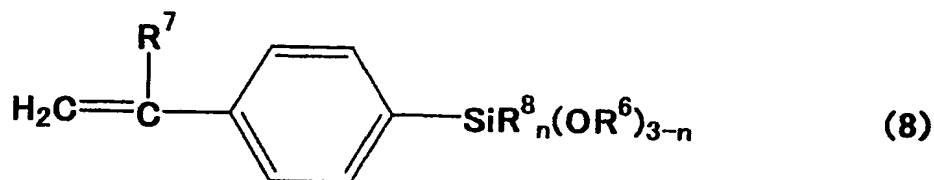
(上式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、エポキシ結合または炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素残基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子またはエーテル結合、エステル結合、エポキシ結合もしくは炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素残基を表し、a および b は、それぞれ、0 ~ 3 の整数であり、c は  $4 - a - b$  を満足する 1 ~ 4 の整数である)

前記構造式 (2) で表されるシラン化合物のなかでも、下記構造式 (3) ~ (8) で表されるシラン化合物を好ましいものとして挙げることができる；



#### 【0135】

## 【化1】



## 【0136】

(上式中、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合またはエポキシ結合を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素残基を表し、 $\text{R}^6$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素残基を表し、 $\text{R}^7$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^8$ は炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基を表し、 $a$ および $b$ は、それぞれ、0～3の整数であり、 $c$ は $4-a-b$ を満足する1～4の整数であり、 $n$ は0～2の整数であり、 $p$ は1～6の整数である)。

## 【0137】

前記構造式(3)で表されるシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メトキシエチルトリエトキシシラン、アセトキシエチルトリエトキシシラン、ジエトキシエチルジメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0138】

前記構造式(4)で表されるシラン化合物としては、例えば、テトラキス(アクリロイルオキシエトキシ)シラン、テトラキス(メタクリロイルオキシエトキ

シ) シラン、メチルトリス (アクリロイルオキシエトキシ) シラン、メチルトリス (メタクリロイルオキシエトキシ) シラン等が挙げられる。

#### 【0139】

前記構造式 (5) で表されるシラン化合物としては、例えば、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0140】

前記構造式 (6) で表されるシラン化合物としては、例えば、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0141】

前記構造式 (7) で表されるシラン化合物としては、例えば、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0142】

前記構造式 (8) で表されるシラン化合物としては、例えば  $p$ -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、 $p$ -ビニルフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0143】

かかるシラン化合物は、無機微粒子 (a-3) の固形分 1 モル部に対して、0 ~ 3 モル部の割合で使用することが好ましい。シラン化合物の使用量が 3 モル部を超える場合には、得られる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの耐磨耗性が低下することがある。

#### 【0144】

シラン化合物で表面処理された無機微粒子は、市販品を利用、または公知の方法により無機微粒子を表面処理することにより得ることができる。公知の表面処理方法としては、例えば、少量の水の存在下で、シラン化合物と無機微粒子を加

熱撹拌することにより、処理することができる。

【0145】

無機微粒子 (a-3) を、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (a-1) に添加する方法としては、予め熱可塑性樹脂 (a-1) を合成後、無機微粒子を混合しても良いし、また熱可塑性樹脂 (a-1) を構成するビニル重合性単量体と無機微粒子を混合した条件下で熱可塑性樹脂を重合する方法等の任意の方法を選択することができる。

【0146】

本発明で用いられる光硬化性樹脂組成物 (A) においては、必須成分の熱可塑性樹脂 (a-1) および光重合開始剤 (a-2)、さらに前述した無機微粒子 (a-3) 以外に、必要に応じて、増感剤、変性用樹脂、染料、顔料およびレベリング剤やハジキ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化安定剤等の添加剤を配合することができる。

【0147】

上記増感剤は、光硬化反応を促進するものであり、その例としてはベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントン等が挙げられる。

【0148】

ただし、光硬化性樹脂組成物 (A) は、前記熱可塑性樹脂 (a-1) 以外の架橋性化合物を実質的に含有すべきではない。特に、40℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーや、分子量2000以下の低分子量の架橋性モノマー、オリゴマーは実質的に含有すべきではない。特に、40℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーや、分子量2000以下の低分子量の架橋性モノマー、オリゴマーを含有すると、長期間の保管や加熱成形時において表面粘着性を有するようになり、印刷工程において不具合を生じたり、インサート成形又はインモールド成形時において金型を汚染する場合がある。より好ましくは、50℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有すべきではなく、さらに好ましくは60℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有すべきではない。

【0149】

本発明においては、上記の如き光硬化性樹脂組成物（A）を用いているため、光硬化性樹脂組成物をアクリル樹脂フィルム（B）上に積層して光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを形成した場合にも、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの表面は粘着性がなく、また表面の粘着性が時間と共に変化する等の現象も起こらず、ロール状態での保存安定性が良好となる。

#### 【0150】

本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートは、上述した構成を有することより、光硬化前の優れた成形性や保存安定性と、光硬化後の優れた表面性状（硬度、耐候性、等）を高次元で両立している光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートである。後述するように、通常、本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートは、有機溶剤等の溶剤に光硬化性樹脂組成物（A）を混合、溶解させた溶液を、各種コート法によりアクリル樹脂フィルム（B）上にコーティングした後に溶剤除去の為に加熱乾燥を行って製造する。この際、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート内に溶剤が多量に残存していると、光照射前の光硬化性樹脂組成物（A）層表面が粘着性を有するようになり、印刷工程における歩留まりの低下や、ロール状態での保存安定性の低下、あるいはインサート成形又はインモールド成形時の金型汚染性の低下等を生じることがある。また、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートをインサート成形又はインモールド成形することによって得られたインサート成形品又はインモールド成形品を光硬化させても、耐擦傷性、耐薬品性、耐候性等の表面物性が劣ることがある。これらを解決するには、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート中の溶剤量を出来るだけ少なくすることが好ましい。

#### 【0151】

アクリル樹脂フィルム（B）と光硬化性樹脂組成物（A）層からなる本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの製造方法としては、例えば、必須成分の側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（a-1）と光重合開始剤（a-2）、必要に応じて無機微粒子（a-3）を含む光硬化性樹脂組成物（A）を有機溶媒等の溶剤に十分に攪拌溶解させ、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等の公知の印刷方法や、フローコート法、スプレーコ



ート法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ロッドコート法、ロールドクターコート法、エアナイフコート法、コンマロールコート法、リバースロールコート法、トランスファーロールコート法、キスロールコート法、カーテンコート法、ディッピングコート法等の公知のコート方法によりアクリル樹脂フィルム（B）上にコーティングし、溶剤除去のための加熱乾燥を行い積層フィルム又はシートとする方法がある。

#### 【0152】

光硬化性樹脂組成物（A）を攪拌溶解させる溶剤としては、光硬化性樹脂組成物（A）の各成分を溶解または均一に分散させ、且つアクリル樹脂フィルム（B）の物性（機械的強度、透明性、等）に実用上甚大な悪影響を及ぼさず、さらにアクリル樹脂フィルム（B）の主たる構成成分である樹脂成分のガラス転移温度＋80℃、好ましくは＋30℃より低い沸点を有している揮発性の溶剤であれば、特に制限されない。そのような溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶剤；キシレン、トルエン、ベンゼン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、メトキシトルエン、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジブトキシエタン、1，1-ジメトキシメタン、1，1-ジメトキシエタン、1，4-ジオキサン、THF等のエーテル系溶剤；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸系溶剤；無水酢酸等の酸無水物系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、ギ酸ブチル等のエステル系溶剤；エチルアミン、トリイジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の窒素含有溶剤；チオフェン、ジメチルスホキシド等の硫黄含有溶剤、ジアセトンアルコール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-ブトキシエタノール（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコール、2-アミノエタノール、アセトシアノヒドリン、ジエタノールアミン、モルホリン等の2種以上の官能基を有する溶剤；あるいは水等、各種公知の溶剤を使用することができる。

## 【0153】

ここで前述した光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート内の残存溶剤に起因する不具合を解消し、且つ低コストで生産効率を向上させる目的でより短時間で光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを製造するためには、溶剤除去のための加熱乾燥条件を強化し乾燥を十分に行う必要がある。しかし、この時に光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを、アクリル樹脂フィルム (B) の熱変形温度以上の温度で、連続して20秒間以上加熱乾燥させると、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートが僅かな張力でも引き伸ばされてしまい、光硬化性樹脂組成物 (A) 層やアクリル樹脂フィルム (B) の厚みが薄くなるばかりか、光硬化後の光硬化性樹脂組成物 (A) の耐擦傷性、表面硬度の低下等が招くことがある。光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの加熱乾燥条件は、アクリル樹脂フィルム (B) の熱変形温度を超えない範囲の温度で加熱乾燥させるか、またはアクリル樹脂フィルム (B) の熱変形温度より高い温度で乾燥させる場合には、アクリル樹脂フィルム (B) の熱変形温度+15℃以下、好ましくは+10℃以下とし、且つその温度での加熱乾燥時間を20秒以下、好ましくは10秒以下、さらに好ましくは5秒以下とするとよい。

## 【0154】

乾燥機としては、溶剤として可燃性有機溶剤を使用する場合には、安全性の点から蒸気による空気加熱式の熱源を備えたものを用い、乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方式及びノズルより光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートに吹き付ける方式等が用いることができる。乾燥機の形状は、アーチ式、フラット式等、目的に合わせて公知のものを選択して用いることができる。

## 【0155】

このようにして得られた光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートの光硬化性樹脂組成物 (A) 層の厚みは耐擦傷性の観点より、4  $\mu\text{m}$  を越えることが好ましい。より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは6  $\mu\text{m}$  以上、最も好ましくは7  $\mu\text{m}$  以上である。

## 【0156】

本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートは、アクリル樹脂フィルム

側に印刷層を設けることにより、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートとすることもできる。

#### 【0157】

印刷層は、インサート又はインモールド成形品表面に模様や文字等の加飾を施すものである。加飾は、任意であるが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、全面ベタ等からなる絵柄が挙げられる。印刷層の材料としては、塩化ビニル／酢酸ビニル系共重合体等のポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキッド樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂等の樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。

#### 【0158】

印刷層に用いられるインキの顔料としては、例えば、次のものが使用できる。通常、顔料として、黄色顔料としてはポリアゾ等のアゾ系顔料、イソインドリノン等の有機顔料や黄鉛等の無機顔料、赤色顔料としてはポリアゾ等のアゾ系顔料、キナクリドン等の有機顔料や弁柄等の無機顔料、青色顔料としてはフタロシアニンブルー等の有機顔料やコバルトブルー等の無機顔料、黒色顔料としてはアニリンブラック等の有機顔料、白色顔料としては二酸化チタン等の無機顔料が使用できる。

#### 【0159】

印刷層に用いられるインキの染料としては、本発明の効果を損なわない範囲で、各種公知の染料を使用することができる。

#### 【0160】

また、インキの印刷方法としては、オフセット印刷法、グラビア輪転印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷法やロールコート法、スプレーコート法等の公知のコート法を用いるのが良い。この際、本発明におけるように、低分子量の架橋性化合物を使用するのではなく、ポリマー同士を架橋させる構成の光硬化性樹脂組成物を用いる場合には、表面に粘着性が無く、印刷時のトラブルが少なく、歩留まりが良好である。

## 【0161】

またインサート又はインモールド成形品表面に加飾を施すための層として、印刷層の代わりに蒸着層を設けてもよいし、印刷層と蒸着層の両方を設けてもよい。

## 【0162】

蒸着層は、アルミニウム、ニッケル、金、白金、クロム、鉄、銅、インジウム、スズ、銀、チタニウム、鉛、亜鉛等の群から選ばれる少なくとも一つの金属、またはこれらの合金若しくは化合物を使用して、真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法、鍍金法等の方法により形成することができる。

## 【0163】

これら加飾のための印刷層や蒸着層は、所望のインサート又はインモールド成形品の表面外観が得られるよう、インサート又はインモールド成形時の伸張度合いに応じて、適宜その厚みを選択すればよい。

## 【0164】

また、本発明の光硬化性フィルム又はシートは、アクリル樹脂フィルム側に印刷層および／または蒸着層、接着層および必要に応じてプライマーシートが形成された光硬化性インサート成形用シートとすることができる。その場合、光硬化性インサート成形用シートの好ましい厚み範囲は、 $30 \sim 750 \mu\text{m}$ である。シート厚みが $30 \mu\text{m}$ 未満の場合には、深しぼり成形を行った際に、曲面でのシート厚みが著しく低下し、結果として耐擦傷性や耐薬品性等のシート物性が低下することがある。また、シート厚みが $750 \mu\text{m}$ を超える場合には、金型への形状追従性が低下することがある。

## 【0165】

上記接着層には、印刷層または蒸着層と成形樹脂、印刷層または蒸着層とプライマーシートとの密着性を高める性質のものであれば、任意の合成樹脂状材料を選択して用いることができる。例えば、成形樹脂がポリアクリル系樹脂の場合は、ポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形樹脂がポリフェニレンオキサイド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリ

ル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂等を使用すればよい。さらに、成形樹脂がポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である場合には、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂、ブロックイソシアネートを用いた熱硬化型ウレタン樹脂等が使用可能である。なお、接着層の粘着性低減や耐熱性向上の目的に、疎水性シリカやエポキシ樹脂、石油樹脂等をさらに含有させることもできる。

#### 【0166】

上記プライマーシートは、必要に応じて形成されるものであり、ウレタン樹脂等公知の樹脂が使用可能である。なお、成形樹脂との密着性を高める目的から、成形樹脂と相溶性の材料からなるのが良い。現実的には、プライマーシートは成形樹脂と同じポリマー材料からなるのが好ましい。また、プライマーシートの存在は、射出成形品の表面欠陥が光硬化性樹脂組成物上に伝搬されるのを最少にするといった利点を与える。その場合、プライマーシートは、光硬化性樹脂組成物の完全に円滑な上面を呈しながら、成形樹脂の表面欠陥を吸収するほどの厚みを有することが必要である。

#### 【0167】

また、本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートは、アクリル樹脂フィルム (B) 上の光硬化性樹脂組成物 (A) 層の上に、さらにカバーフィルムを設けることもできる。このカバーフィルムは、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート表面の防塵に有効であり、また活性エネルギー線照射前の光硬化性樹脂組成物 (A) 層表面の傷つき防止にも有効である。

#### 【0168】

上記カバーフィルムは、後述するようにインサート成形する前まで光硬化性樹脂組成物 (A) 層に密着し、インサート成形する際は直ちに剥離するので、光硬化性樹脂組成物 (A) 層に対して適度な密着性と良好な離型性を有していることが必要である。このような条件を満たしたフィルムであれば、任意のフィルムを選択して用いることができる。そのようなフィルムとしては、例えば、ポリエチレン系フィルム、ポリプロピレン系フィルム、ポリエステル系フィルム等が挙げられる。

## 【0169】

次に、上記の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートおよび光硬化性インサート成形用シートを用いたインサート成形品の製造方法の一例について説明する。

## 【0170】

まず、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートまたは光硬化性インサート成形用シートにカバーフィルムが設けられている場合は、カバーフィルムをシートより剥離除去する。なお、カバーフィルムは、金型内にシートを挿入配置する直前に剥離してもよいし、シートを金型内に挿入配置する遙か以前に剥離しておいても構わない。ただし、光照射前の光硬化性樹脂組成物（A）層の防塵や傷つき防止を考慮すると、前者のほうが良い。

## 【0171】

次に、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物（A）側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する（すなわち、光硬化性樹脂組成物（A）層の反対側が成形樹脂と接する状態）。この際、長尺のシートのまま（ロールから巻き出しながら）必要部分を間欠的に送り込んでもよいし、シートを枚葉化して1枚ずつ送り込んでもよい。特に加飾のための印刷層や蒸着層を有する長尺のシートを使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、加飾のための層と金型との見当が一致するようにするとよい。またシートを間欠的に送り込む際に、シートを位置をセンサーで検出した後にシートを固定するようにすれば、常に同じ位置でシートを固定することができ、加飾のための層の位置ずれが生じないので便利である。

## 【0172】

次いで、必要に応じて、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形する。例えば、ホットパック等の加熱手段によりフィルム又はシートをその軟化点以上に軟化させ、金型に設けられた吸引孔を通じて真空吸引すること

により金型形状にフィルム又はシートを追従させることで予備成形することができる。なお、フィルム又はシートを金型内に挿入配置する前に、フィルム又はシートを予めフィルム又はシートの熱変形温度未満の温度に予熱しておくこと、フィルム又はシートを金型内に挿入配置後に行う加熱時間を短縮することができ、生産性を向上することが可能となる。また射出成形用金型とは別の立体加工成形用型を用いて、真空成形法、圧空成形法、熱せられたゴムを押し付ける押圧成形法、プレス成形法等の公知の成形法により、フィルム又はシートを予め所望の形状に予備成形してもよい。もちろん、フィルム又はシートを予備成形せずに、後述する成形樹脂の射出圧により、フィルム又はシートの成形および成形樹脂との一体化を同時に行うことも可能である。この際、フィルム又はシートを予め予備加熱して軟化させておくことも可能である。

#### 【0173】

その後、金型を閉じて、キャビティー内に熔融状態の成形樹脂を射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形体を形成する。

#### 【0174】

本発明で使用する成形樹脂としては、種類は問わず、射出成形可能な全ての樹脂が使用可能である。そのような成形樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、エチレン-プロピレン共重合体樹脂、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン系共重合体）系樹脂、AS（アクリロニトリル／スチレン系共重合体）系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の汎用の熱可塑性または熱硬化性樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等の汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンサルファイ

ド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶ポリエステル系樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂等のスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラー（タルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等）等の補強材、ゴム成分等の改質剤を添加した複合樹脂や各種変性樹脂を使用することができる。なお、成形樹脂の成形後の収縮率を前記フィルム又はシートの収縮率に近似させることで、インサート成形品の反りやフィルム又はシートの剥がれ等の不具合を解消できるので好ましい。

#### 【0175】

最後に、金型内よりインサート成形品を取り出した後、光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる。

#### 【0176】

照射する光としては、電子線、紫外線、 $\gamma$ 線等を挙げることができる。照射条件は、光硬化性樹脂組成物（A）層の光硬化特性に応じて定められるが、照射量は、通常  $500 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$  程度である。これによって、光硬化性樹脂組成物（A）が硬化して硬質の被膜が表面に形成されたインサート成形品を得ることができる。

#### 【0177】

インサート成形品に接着した光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルム又はシートまたは光硬化性インサート成形用シートのうち、不要な部分は必要に応じて適宜トリミングして除去する。このトリミングは、フィルム又はシートを金型内に挿入配置した後や、インサート成形品に光照射する前、或いは光照射した後に行うことができる。トリミングの方法としては、レーザー光線等を照射してフィルム又はシートを焼き切る方法、トリミング用の打ち抜き型を作製しプレス加工によってフィルム又はシートを打ち抜く方法、人手によりフィルム又はシートをちぎるようにして除去する方法等、公知の方法により行うことができる。

#### 【0178】

なおインサート成形品の製造方法として、射出成形を用いた製造方法について



説明したが、射出成形の代わりにブロー成形を用いることも可能である。

#### 【0179】

次に、上記の光硬化性アクリル樹脂フィルム、光硬化性加飾アクリル樹脂フィルムを用いたインモールド成形品の製造方法の一例について説明する。

#### 【0180】

インモールド成形法は、光硬化性フィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。この方法は、フィルムの成形と射出成形を一工程で行えるため、作業性、経済性の点から好ましい。加熱温度は、光硬化性フィルムが軟化する温度以上が望ましい。具体的にはフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常70℃以上である。また、温度が高すぎると、表面外観が悪化したり離型性が悪くなる傾向にある。これもフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常は170℃以下が好ましい。

#### 【0181】

さらに、エネルギー効率の観点からは、真空成形時の予備加熱温度は低い方が好ましい。具体的には135℃以下が好ましい。また、予備加熱温度が低くとも成形ができるフィルムは、予備加熱温度を低くする代わりに予備加熱時間を短くすることもできる。この場合は、真空成形のハイサイクル化が可能となり、工業的利用価値が高い。

#### 【0182】

このように、真空成形によりフィルムに三次元形状を付与する場合、光硬化性フィルムは高温時の伸度に富んでおり、非常に有利である。

なお、成形品表面の光硬化性樹脂層を硬化させるにはインサート成形法で述べたのと同じ方法で硬化することができる。

#### 【0183】

成形品に塗装によって十分な厚みの塗膜を作るためには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明によるアクリル積層成形品であれば、光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的利用価値は高い。

**【0184】**

本発明の積層成形品は、二次元形状の積層体に成形する場合、熱融着できる基材に対しては、熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合わせることは可能である。

**【0185】**

三次元形状の積層体に成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の方法を用いることができ、生産性の点からインモールド成形法が好ましい。

**【0186】**

本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを積層した積層成形品は、インストルメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックペダル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディーパネル、スポイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装用途、AV機器や家具製品のフロントパネル、ボタン、エンブレム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用途、瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨等のその他各種用途等に好適に使用することができる。

**【0187】**

本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートは、耐成形白化性、耐熱性、耐擦傷性および表面硬度の性能を満足するものであり、従来の使用用途を飛躍的に広げることが可能である。特に、本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又

はシートにインサート成形およびインモールド成形を施した際の耐成形白化性に優れており、本発明の光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを用いることにより、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、および白化した部分を再加熱して白味を取り除く、作業工程が必要でなくなるために工業的利用価値が極めて高い。

### 【0188】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」とあるのは「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

### 【0189】

メチルメタクリレート	MMA
メチルアクリレート	MA
n-ブチルアクリレート	n-BA
1, 3-ブチレンジリコールジメタクリレート	1, 3-BD
アリルメタクリレート	AMA
クメンハイドロパーオキシサイド	CHP
t-ブチルハイドロパーオキシサイド	t-BH
t-ヘキシルハイドロパーオキシサイド	t-HH
n-オクチルメルカプタン	n-OM
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	EDTA

得られる多層構造重合体 (I-1) ~ (I-4)、フィルム、および成形品は以下の試験法により諸物性を測定した。

### 【0190】

#### (1) 多層構造重合体 (I) の重量平均粒子径

乳化重合にて得られた多層構造重合体 (I) のポリマーラテックスを大塚電子(株)製の光散乱光度計 DLS-700 を用い、動的光散乱法で測定した。

### 【0191】

#### (2) 多層構造重合体 (I) 及び樹脂組成物 (III) のゲル含有率

所定量（抽出前質量）の多層構造重合体（I）（重合後、得られた凝固粉）及び樹脂組成物（III）（押出後得られたペレット状物）をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し（抽出後質量）、以下の式にて算出した：

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = \text{抽出後質量 (g)} / \text{抽出前質量 (g)} \times 100。$$

【0192】

（3）多層構造重合体（I）各層単独のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）

ポリマーハンドブック [Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989)] に記載されている値を用いて F O X の式から算出した。

【0193】

（4）フィルムの全光線透過率およびヘイズ

J I S K 7 1 3 6 の試験方法に従って測定した。

【0194】

（5）フィルムの製膜性

Tダイ法にて、膜厚 125 μm のフィルムを製膜したときの状況を示す。表示は以下のとおりである。

○：5時間以上フィルムが切れずに製膜可能であった

△：5時間で数回のフィルム切断が発生した。

【0195】

（6）アクリル樹脂フィルムおよび成形品の鉛筆硬度

J I S K 5 4 0 0 に従って測定した。

【0196】

（7）アクリル樹脂フィルムの耐折り曲げ白化性（耐成形白化性の指標）

125 μm の膜厚のフィルムを 180° 折り曲げたときの白化状態を示す。表示は以下のとおりである。

◎：白化が認められず

○：極僅かに白化する

△：若干白化が確認できる

×: 白化する

××: 割れが生じる。

【0197】

(8) アクリル樹脂フィルムのHDT (熱変形温度)

フィルム組成物ペレットを、射出成形にてASTM D648に基づく熱変形温度測定試片に成形し、60℃で4時間アニール後、低荷重(0.45MPa)でASTM D648に従って測定した。

【0198】

(9) 光硬化性アクリル樹脂フィルムの膜厚

透過型電子顕微鏡JEM100S(日本電子株式会社製)を用いて、光硬化性アクリル樹脂フィルムの断面観察を行い、光硬化性樹脂組成物(A)層とアクリル樹脂フィルム(B)層の膜厚を測定した。

【0199】

(10) インサート成形品の耐磨耗性

テーバー磨耗試験(片側500g荷重、CS-10F磨耗輪を用い、回転速度60rpm、試験回数500回で試験を実施)後の曇価を測定した。そして(試験後の曇価) - (試験前の曇価) で表される数値を耐磨耗性(%)として示した。

【0200】

(11) インサート成形品の密着性

JIS K5400に準じて、碁盤目テープ法により評価した。

【0201】

〔実施例1〕

攪拌機を備えた容器に脱イオン水10.8部を仕込んだ後、MMA 0.3部、n-BA 4.45部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤(東邦化学工業社製: フォスファノールRS610NA) 1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

## 【0202】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水139.2部を投入し、75℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体(I-1-A<sub>1</sub>)の重合を完結した。続いて、MMA 9.5部、n-BA 14.25部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体(I-1-A<sub>2</sub>)を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体(I-1-A<sub>1</sub>)単独のT<sub>g</sub>は-48℃、架橋弾性重合体(I-1-A<sub>2</sub>)単独のT<sub>g</sub>は-10℃であった。

## 【0203】

続いて、MMA 5.96部、MA 3.97部、AMA 0.07部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体(I-1-B)を形成させた。なお、中間層重合体(I-1-B)単独のT<sub>g</sub>は60℃であった。

## 【0204】

次いで、MMA 57部、MA 3部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体(I-1-C)を形成し、多層構造重合体(I-1)の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体(I-1-C)単独のT<sub>g</sub>は99℃であった。

## 【0205】

重合後測定した重量平均粒子径は0.11μmであった。

## 【0206】

得られた多層構造重合体(I-1)の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ(平均目開き62μm)を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム3.5部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体

状の多層構造重合体 (I-1) を得た。多層構造重合体 (I-1) のゲル含有率は、70%であった。

#### 【0207】

次に、多層構造重合体 (I-1) 100部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

#### 【0208】

上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度180～240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。

#### 【0209】

次に、窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1Lの4つ口フラスコに、メチルエチルケトン50部を入れ、80℃に昇温した。窒素雰囲気下でメチルメタクリレート79.9部、グリシジルメタクリレート20.1部およびアゾビスイソブチロニトリル0.5部の混合物を3時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン（沸点79.6℃）80部とアゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合物を加え、重合させた。4時間後、メチルエチルケトン74.4部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部、トリフェニルホスフィン2.5部およびアクリル酸10.1部を加え、空気を吹き込みながら80℃で30時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖に光重合性官能基を有する熱可塑性樹脂（a-1）の溶液を得た。

#### 【0210】

なお、側鎖に光重合性官能基を有する熱可塑性樹脂（a-1）における単量体の重合率は99.5%以上であり、ポリマー固形分量は約35質量%、数平均分子量は約3万、ガラス転移温度は約105℃、二重結合当量は平均788g/m

0.1であった。

#### 【0211】

次に、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、固形分換算のモル部でIPA-ST（イソプロパノール分散コロイダルシリカゾル（日産化学工業（株）製）、シリカ粒子径＝15 nm）1部、KBM503（ $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、分子量＝248）0.1部、水0.3部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を75℃に上げ、その温度で2時間反応させることにより、イソプロパノール中に分散され、表面がシラン化合物で処理されたコロイダルシリカを得た。続いて、イソプロパノールを留去した後にトルエン（沸点110.6℃）を添加することを繰り返し、完全にイソプロパノールをトルエンに置換することにより、トルエン中に分散され、表面がシラン化合物で処理されたコロイダルシリカ（無機微粒子（a-3））を得た。

#### 【0212】

次に、固形分換算の質量部で、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（a-1）100部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（光重合開始剤（a-2））3部、コロイダルシリカ（無機微粒子（a-3））66部からなる光硬化性樹脂溶液を、プロペラ型ミキサーで攪拌して調製した。

#### 【0213】

次に、得られたフィルム上に光硬化性樹脂溶液をコンマロールコーター（ヒラノ金属（株）社製）にて塗工幅250 mmで塗工を行った。引き続いて、下記表の温度条件に設定したトンネル型乾燥炉（巾800 mm、高さ100 mm、長さ8 m、4つの乾燥ゾーン（1ゾーンの長さ2 m）に分割、シートの動きに対して向流になるように熱風を送り込む方式）の中を、10 m/分の速度で通過させて溶剤を揮発させ、厚さ8  $\mu$ mの光硬化性樹脂層を形成した。この時の各乾燥ゾーンの滞在時間を下記表に示す。

#### 【0214】



【表 1】

	乾燥ゾーン1	乾燥ゾーン2	乾燥ゾーン3	乾燥ゾーン4
温度(°C)	50	60	80	120
滞在時間(秒)	12	12	12	12

## 【0215】

続いて、幅200mmにスリットして20mの長さにABS製コアにロール状に巻き取った。

## 【0216】

これらの光硬化性アクリル樹脂フィルムを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向かい合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーターにより温度350℃で10秒間フィルムを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にフィルムを追従させた。なお、この金型の形状は、切頭角錐形状で、切頭面のサイズは100mm×100mmで、底面のサイズは108mm×117mm、深さは10mmであり、切頭面の端部の曲率半径がそれぞれ3、5、7、10mmであった。その際の金型追従性を目視で評価したところ、各端部とも良好に追従していた。

## 【0217】

次に、成形温度280～300℃、金型温度40～60℃の条件において、ポリカーボネート樹脂を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性アクリル樹脂フィルムが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。

## 【0218】

次いで、紫外線照射装置を用いて、約700mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、光硬化性樹脂組成物を硬化させ、インサート成形品の表面物性を評価した。結果を表1に示す。

## 【0219】

## 〔実施例2〕

冷却器付き重合容器内に脱イオン水 150部を投入し、75℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20部、硫酸第一鉄 0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製し

た混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、MMA 6部、n-BA 22.5部、1,3-BD 1.2部、AMA 0.3部、CHP 0.041部、乳化剤（東邦化学工業社製：フォスファノールRS610NA）1.3部からなる単量体混合物の1/6を仕込み、15分保持した。その後、残りの原料を90分間にわたり連続的に添加した。その後、60分間保持して、最内層重合体（I-2-A）のラテックスを得た。なお、最内層重合体（I-2-A）単独のT<sub>g</sub>は-33℃であった。

#### 【0220】

続いて、MMA 5.96部、MA 3.97部、AMA 0.07部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体（I-2-B）を形成させた。なお、中間層重合体（I-2-B）単独のT<sub>g</sub>は60℃であった。

#### 【0221】

次いで、MMA 57部、MA 3部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体（I-2-C）を形成し、多層構造重合体（I-2）の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体（I-2-C）単独のT<sub>g</sub>は99℃であった。

#### 【0222】

重合後測定した重量平均粒子径は0.11μmであった。

#### 【0223】

得られた多層構造重合体（I-2）の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ（平均目開き62μm）を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム3.5部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体（I-2）を得た。多層構造重合体（I-2）のゲル含有率は、68%であった。

#### 【0224】

次に、多層構造重合体（I-2）100部、配合剤としてチバスベシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名

: アデカスタブ AO-50」0. 1部、旭電化工業社製「商品名: アデカスタブ LA-57」0. 3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を 230℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製 PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

#### 【0225】

上記の方法で製造したペレットを 80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた 40mmφのノンベントスクリュウ型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度 180～240℃、Tダイ温度 240℃で 125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。

#### 【0226】

このフィルムを用いる以外は実施例 1 と同様にして光硬化性アクリル樹脂フィルム及びインサート成形品を得た。

#### 【0227】

##### 〔実施例 3、4〕

実施例 2 の多層構造重合体（I-2）を使用する代わりに、表 1 に示す処方で重合して得られた多層構造重合体を用いる以外は実施例 2 と同様に実施した。

#### 【0228】

##### 〔実施例 5～7〕

実施例 1 の多層構造重合体（I-1）を使用する代わりに、表 1 に示す処方で重合して得られた多層構造重合体を用いる以外は実施例 1 と同様に実施した。

#### 【0229】

##### 〔実施例 8～11〕

多層構造重合体（I-1）、及び熱可塑性重合体（II）である MMA/MA 共重合体（MMA/MA=99/1、還元粘度  $\eta_{sp}/c=0.06\text{ L/g}$ ）の配合量をそれぞれ表 1 に示す割合で混合する以外は実施例 1 と同様に実施した。

#### 【0230】

##### 〔実施例 12〕

ABS樹脂（「ダイヤペット ABS SW7」、三菱レイヨン製）を用い、300mmTダイを取り付けた、400メッシュのスクリーンメッシュを設けた4

0 mm  $\phi$  のノンベントスクリー型押出機 (L/D=26) を用いてシリンダー温度 180℃~220℃、Tダイ温度 230℃の条件下で、Tダイを介して溶融押出しした樹脂を 75℃に温調した 3 本のポリッシングロールを介して 200  $\mu$ m 厚みのフィルムに製膜した。

#### 【0231】

得られたフィルムを、実施例 9 で得られた光硬化性アクリル樹脂フィルムのアクリル樹脂フィルム側に木目調にグラビア印刷を施した光硬化性加飾アクリル樹脂フィルムの印刷層側に、熱ラミネーションして光硬化性インサート成形用シートを得た。この光硬化性インサート成形用シートを用いてインサート成形品を得る以外は実施例 9 と同様に実施した。

#### 【0232】

得られたインサート成形品は、印刷絵柄を有していて意匠性に優れた成形品であった。

#### 【0233】

##### 〔実施例 13〕

基材樹脂に耐熱性 ABS 樹脂バルクサム TM25B (UMGABS 社製)、および実施例 9 で得られたアクリル樹脂フィルム側に木目調および漆黑調にグラビア印刷を施した光硬化性アクリル樹脂フィルムを用いて、真空引き機能を有する金型を用いて、J85ELII 型射出成形機 (日本製鋼所社製) およびホットパックシステム (日本写真印刷社製) を組み合わせたインモールド成形装置により、インモールド成形 (フィルム真空成形条件: 温度 260℃ 加熱時間 15 秒、射出成形条件: シリンダー温度 250℃ 射出速度 30% 射出圧力 43%) を実施した。

#### 【0234】

得られたインモールド成形品は、印刷絵柄を有していて意匠性に優れた成形品であった。

#### 【0235】

##### 〔比較例 1〕

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 8.5 部を仕込んだ後、MMA 0.3 部

、 $n$ -BA 4.45部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤（東邦化学工業社製：フォスファノールRS610NA）1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

#### 【0236】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水186.5部を投入し、70℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体（I-3-A<sub>1</sub>）の重合を完結した。続いて、MMA 1.5部、 $n$ -BA 22.25部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体（I-3-A<sub>2</sub>）を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体（I-3-A<sub>1</sub>）および架橋弾性重合体（I-3-A<sub>2</sub>）各々のT<sub>g</sub>は-48℃であった。

#### 【0237】

続いて、MMA 5.96部、 $n$ -BA 3.97部、AMA 0.07部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体（I-3-B）を形成させた。なお、中間層重合体（I-3-B）単独のT<sub>g</sub>は20℃であった。

#### 【0238】

次いで、MMA 55.2部、 $n$ -BA 4.8部、 $n$ -OM 0.19部、 $t$ -BH 0.08部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体（I-3-C）を形成し、多層構造重合体（I-3）の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体（I-3-C）単独のT<sub>g</sub>は84℃であった。

#### 【0239】

重合後測定した重量平均粒子径は  $0.12\ \mu\text{m}$  であった。

#### 【0240】

得られた多層構造重合体 (I-3) の重合体ラテックスを濾材に SUS 製のメッシュ (平均目開き  $62\ \mu\text{m}$ ) を取り付けした振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム 3 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体 (I-3) を得た。多層構造重合体 (I-3) のゲル含有率は、60% であった。

#### 【0241】

次に、多層構造重合体 (I-3) 100 部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「チヌビン 234」2.7 部、旭電化工業社製「アデカスタブ A O-50」0.1 部、旭電化工業社製「アデカスタブ LA-57」0.3 部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を  $230^{\circ}\text{C}$  に加熱した脱気式押出機 (池貝鉄工 (株) 製 PCM-30) に供給し、混練してペレットを得た。

#### 【0242】

上記の方法で製造したペレットを  $80^{\circ}\text{C}$  で一昼夜乾燥し、 $300\text{mm}$  巾の T ダイを取り付けた  $40\text{mm}\ \phi$  のノンベントスクリー型押出機 ( $L/D=26$ ) を用いてシリンダー温度  $180\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、T ダイ温度  $240^{\circ}\text{C}$  で  $125\ \mu\text{m}$  厚みのフィルムを製膜し、評価した。

#### 【0243】

このフィルムを用いる以外は実施例 1 と同様にして光硬化性アクリル樹脂フィルム及びインサート成形品を得た。

#### 【0244】

##### 〔比較例 2～5〕

比較例 1 の多層構造重合体 (I-3) を使用する代わりに、表 1 に示す処方で重合して得られた多層構造重合体を用いる以外は比較例 1 と同様に実施した。

#### 【0245】

なお、比較例 4 および 5 については、各重合体のモノマー滴下速度を上記多層構造重合体 (I-3) の製造条件に合わせ、最内層重合体 (I-A) の重合を完

結させた後に引き続いて、最外層重合体 (I-C) を重合させることで得られた多層構造重合体を用いた。

#### 【0246】

##### 〔比較例6〕

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水244部を入れ80℃に昇温し、以下に示す(イ)を添加し、攪拌を行いながら以下に示す原料(ロ) (最内層重合体 (I-4-A<sub>1</sub>) 用原料) の1/15を仕込み、15分保持した。その後、残りの原料(ロ)を水に対する単量体混合物の増加率8%/時間で連続的に添加した。その後60分間保持して、最内層重合体 (I-4-A<sub>1</sub>) のラテックスを得た。なお、最内層重合体 (I-4-A<sub>1</sub>) 単独のT<sub>g</sub>は24℃であった。

#### 【0247】

続いて、そのラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.6部を加え、15分保持し、窒素雰囲気下80℃で攪拌を行いながら、以下に示す原料(ハ) (架橋弾性重合体 (I-4-A<sub>2</sub>) 用原料) を水に対する単量体混合物の増加率4%/時間で連続的に添加した。その後120分間保持して、架橋弾性重合体 (I-4-A<sub>2</sub>) の重合を行うことにより、ゴム重合体 ((I-4-A<sub>1</sub>) + (I-4-A<sub>2</sub>)) のラテックスを得た。なお、架橋弾性重合体 (I-4-A<sub>2</sub>) 単独のT<sub>g</sub>は-38℃であった。

#### 【0248】

このラテックスに、引き続いて、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4部を加え、15分保持し、窒素雰囲気下80℃で攪拌を行いながら、以下に示す原料(ニ) (最外層重合体 (I-4-C) 用原料) を水に対する単量体混合物の増加率10%/時間で連続的に添加した。その後60分間保持して最外層重合体 (I-4-C) の重合を行うことにより、多層構造重合体 (I-4) ラテックスを得た。なお、最外層重合体 (I-4-C) 単独のT<sub>g</sub>は99℃であった。得られた多層構造重合体 (I-4) の重量平均粒子径は0.28μmであった。

#### 【0249】

この多層構造重合体 (I-4) ラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体 (I-4) を得た。

## 【0250】

(イ) ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.6部
硫酸第一鉄	0.00012部
EDTA	0.0003部
(ロ) MMA	22.0部
n-BA	15.0部
St	3.0部
AMA	0.4部
1,3-BD	0.14部
t-BH	0.18部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸40%と ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸60%との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部
(ハ) n-BA	50.0部
St	10.0部
AMA	0.4部
1,3-BD	0.14部
t-HH	0.2部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸40%と ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸60%との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部
(ニ) MMA	57.0部
MA	3.0部
n-OM	0.3部
t-BH	0.06部。

## 【0251】



次に、多層構造重合体 (I-4) 16 部、および熱可塑性重合体 (II) 84 部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン 234」2.7 部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブ AO-50」0.1 部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブ LA-57」0.3 部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を 230℃ に加熱した脱気式押出機 (池貝鉄工 (株) 製 PCM-30) に供給し、混練してペレットを得た。

#### 【0252】

上記の方法で製造したペレットを 80℃ で一昼夜乾燥し、300 mm 巾の T ダイを取り付けた 40 mm  $\phi$  のノンベントスクリュウ型押出機 ( $L/D=26$ ) を用いてシリンダー温度 180~240℃、T ダイ温度 240℃ で 125  $\mu$ m 厚みのフィルムを製膜し、評価した。

#### 【0253】

次にこのフィルムを用いる以外は比較例 1 と同様にして光硬化性アクリル樹脂フィルム及びインサート成形品を得た。

#### 【0254】

実施例 1~11 及び比較例 1~6 により得られた多層構造重合体及びフィルムの各評価結果を表 2 に示す。

#### 【0255】

【表 2】

		実施例											比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	
1層目	(部)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	40	30	
	MMA (%)	5	30	30	30	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	n-BA (%)	6	20	33	40	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	1,3-BD (%)	89	75	62	55	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	
	AMA (%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	T <sub>g</sub> (°C)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	(部)	-48	-33	-16	-7	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	
	MMA (%)	25	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	35	25	
	n-BA (%)	38	-	-	-	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	
	1,3-BD (%)	57	-	-	-	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	
2層目	AMA (%)	4	-	-	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	T <sub>g</sub> (°C)	1	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	(部)	-10	-	-	-	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	
	MMA (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	MA (%)	59.6	59.6	59.6	59.6	39.7	74.5	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	99.3	-	
	n-BA (%)	39.7	39.7	39.7	39.7	59.6	24.8	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	-	-	
	AMA (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	T <sub>g</sub> (°C)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	-	
	(部)	60	60	60	60	42	76	60	60	60	60	60	60	60	60	60	105	-	
	MMA (%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	70	
3層目	MA (%)	95	95	95	95	95	95	85	95	95	95	95	95	95	95	95	95	85	
	n-BA (%)	5	5	5	5	5	5	15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	T <sub>g</sub> (°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(部)	99	99	99	99	99	99	87	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	
	多層構造重合体(I)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	16	
	熱可塑性重合体(II)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	樹脂組成物(Ⅲ)の	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	含有率	70	68	69	70	67	68	69	63	52.5	50	18	60	68	70	68	68	14	
	アクリル樹脂フィルム評価																		
	透過率(%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.2
耐熱性		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
耐熱硬度		HB	B	HB	HB	B	HB	B	F	H	H	2H	4B	3B	F	3B	F	2H	
耐折曲白化性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	O	O	O	×	×	×	×	
HDT(°C)		83	83	83	84	83	83	79	87	90	91	100	79	82	84	79	84	100	
光硬化性アクリル樹脂フィルム評価																			
光硬化性樹脂層厚み(μm)		6	6	6	6	6	6	4	7	7	7	8	4	5	6	4	6	8	
アクリル樹脂フィルム厚み(μm)		95	94	96	99	93	96	79	108	115	118	125	75	90	100	73	100	125	
インサート成形品評価																			
透過率(%)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
耐熱硬度		HB	B	HB	HB	B	HB	B	F	H	H	2H	4B	3B	F	3B	F	2H	
耐熱性(%)		24	26	24	22	25	23	52	19	17	17	15	57	35	22	61	23	15	
密着性		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	

【0256】

本発明の多層構造重合体 (I) または樹脂組成物 (III) からなる、実施例

1～11のフィルムは、何れも良好な表面硬度、耐成形白化性を有する。中間層重合体のガラス転移温度が25℃未満の比較例1および比較例2のフィルムは、インサート成形、またはインモールド成形を施すための十分な硬度を得ることができず、さらに、十分な表面硬度、耐磨耗性を得ることが出来ない。一方、中間層重合体のガラス転移温度が100℃を超える比較例3のフィルムは、耐成形白化性を満たすことが出来ない。ガラス転移温度が25～100℃である中間層重合体(I-B)を含まない比較例4および比較例5のフィルムは、それぞれ十分な硬度および耐成形白化性を得ることができない。最内層重合体为本発明の多層構造重合体の組成を満たさない比較例6においても、十分な耐成形白化性を得ることができない。比較例6においては、さらに、樹脂組成物のゲル含有率が14%のため、割れが生じた。

#### 【0257】

#### 【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明の多層構造重合体、およびこれを含む樹脂組成物を用いることで、インサート成形、及びインモールド成形時の耐成形白化性に優れ、かつ耐擦傷性、表面硬度、耐熱性に優れた光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、およびこれを積層した積層成形品を得ることが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる耐擦傷性、表面硬度、耐熱性を満足する光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシートを提供する。

【解決手段】 最内層重合体 (I-A) と、ガラス転移温度が  $25 \sim 100^{\circ}\text{C}$  であり、最内層重合体 (I-A) とは異なる組成の中間層重合体 (I-B) と、最外層重合体 (I-C) と、がこの順に積層されてなる多層構造重合体 (I) からなるアクリル樹脂フィルム (B)、及び側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (a-1)、光重合開始剤 (a-2) を含み、前記 (a-1) 以外の架橋性化合物を実質的に含まないことを特徴とする光硬化性樹脂組成物 (A) 層からなる光硬化性アクリル樹脂フィルム又はシート、およびこれを積層した積層成形品を提供する。

【選択図】 なし

特願 2003-058690

出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社